

ÉTUDE
DE
QUELQUES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS MERCURIQUES
DU PYRAMIDON

THÈSE

*Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie
de Montpellier*

le 16 juillet 1906

*Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Montpellier
(Mention Pharmacie)*

PAR

Gaston BÉCAMEL

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PRÉPARATEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

JURY : { MM. ASTRE, *Professeur, Président.*
FONZES-DIACON, *Professeur.*
TARBOURIECH, *Agrégé.*



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET ROUMÉGOS, RUE VIEILLE-INTENDANCE

—
1906

Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. ) DIRECTEUR.. *Physique.*

[illegible]

C. ASTRE (I. P.). *Chimie générale.*

L. PLANCHON (I. P.) *Matière médicale.*

F. JADIN (I. P.)... Pharmacie.

H. IMBERT (I. P. ). *Chimie analytique et toxicologie.*

H. FONZES-DIACON (I. P. ).. *Chimie minérale.*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. ASTRUC (A.) , chargé de cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*

GAUCHER, (A. ) ch. de c. *Botanique cryptogamique.*

ASTRUC (A. Q), chargé de cours..... *Pharmacie galénique.*

TARBOURIECH (A. ) , ch. de c. *Analyse qualitative.*

AGRÈGES

MM. GAUCHER (A. ).

ASTRUC (A )

TARBOURIECH (A. .

Secrétaire: IZARD (l. p. ).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MA SŒUR

G. BÉCAMEL.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR ASTRE

MEIS ET AMICIS

G. BÉCAMEL.

AVANT-PROPOS

Avant d'aborder le sujet de cette étude, qu'il nous soit permis d'adresser l'expression de toute notre reconnaissance à M. le professeur Astre, qui a bien voulu nous aider de ses savants conseils avec une bienveillance dont nous garderons toujours la plus profonde gratitude. Ce n'est jamais en vain, en effet, que nous l'avons consulté pendant le temps que nous avons passé dans son laboratoire, et si nous présentons aujourd'hui un travail qui puisse avoir quelque intérêt, c'est surtout grâce à son enseignement et à ses précieux et constants encouragements.

Nous manquerions à notre devoir si nous n'adressions nos sincères remerciements à M. le professeur Fonzes-Diacon, chez lequel nous avons constamment trouvé le plus bienveillant accueil, ainsi qu'à M. le professeur agrégé Tarbouriech, qui a toujours été pour nous un excellent ami en même temps qu'un maître dévoué et qui nous a rendu faciles les débuts si délicats de l'étude de la chimie expérimentale.

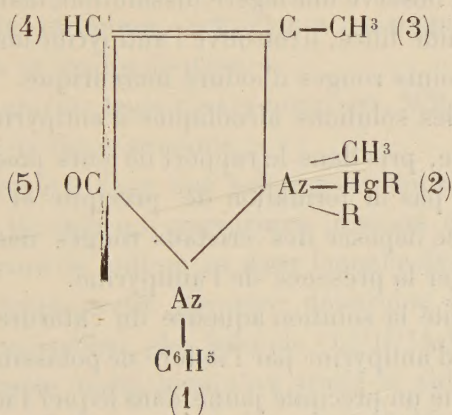
Nos remerciements vont aussi à M. Curie, professeur à la Faculté des Sciences, et à M. le professeur agrégé Astruc, qui ont bien voulu nous aider de leur expérience pour déterminer d'une façon exacte la forme des cristaux obtenus avec les divers composés qui font le sujet de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Différents auteurs, MM. Hirsch (1) et Schuyten (2), Ville et Astre (3), ont préparé un certain nombre de dérivés halogénés mercuriques de l'antipyrine, formant deux groupes de composés distincts dont la constitution varie avec la manière dont le mercure y est fixé.

MM. Hirsch et Schuyten ont fait connaître la préparation et les propriétés de dérivés, contenant une molécule d'antipyrine pour une molécule de sel mercurique, répondant à la formule générale $C^{11}H^{12}Az^2O.HgR^2$ (R représentant le radical halogénique monovalent) et auxquels ils ont attribué la formule de constitution suivante :



(1) Ber. pharm. Ges., t. 6, p. 265, 1896.

(2) Bulletin de l'Académie Royale des Sciences de Belgique, 3^{me} série, t. 33, p. 821 1897.

(3) C. R., t. 130, p. 837 et t. 130, p. 1256, 1900.

Hirsch a obtenu le chlorure double par mélange d'une solution aqueuse d'antipyrine avec une solution équimoléculaire de chlorure mercurique.

Par le même procédé, Schuyten a préparé le chlorure et le bromure double de mercuricum et d'antipyrine ; toutefois, au sujet du bromure, il conseille, pour obtenir un meilleur rendement quantitatif, de dissoudre dans l'alcool le bromure mercurique et l'antipyrine, pris dans le rapport de leurs poids moléculaires, et de mélanger les solutions froides ; en opérant ainsi il obtient un abondant précipité pulvérulent blanc.

Il faut éviter de mélanger les solutions chaudes, sinon le précipité formé est jaune ; pour la même raison, cet auteur recommande de sécher le composé à l'exsiccateur et non à l'étuve, car la chaleur prolongée (même à 70°) lui fait perdre sa belle blancheur.

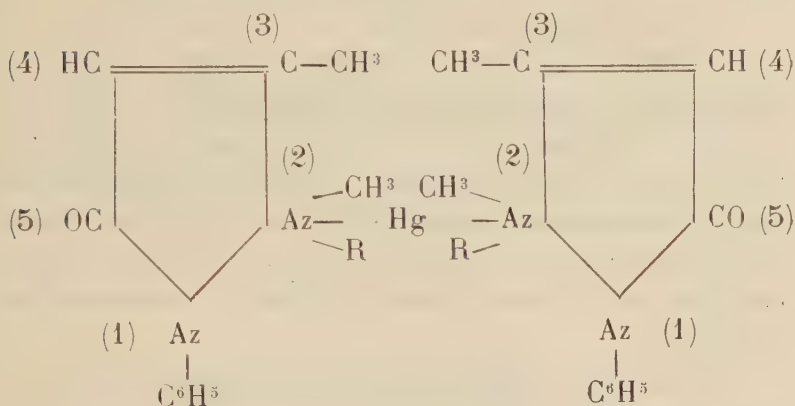
Malgré de nombreux essais, Schuyten n'a pu réussir à préparer l'iodure double : En attaquant par la chaleur une solution aqueuse d'antipyrine contenant en suspension de l'iodure mercurique, il a observé une légère dissolution, mais, par évaporation du liquide filtré, il retrouve l'antipyrine non attaquée ainsi que des points rouges d'iodure mercurique.

Le mélange des solutions alcooliques d'antipyrine et d'iodure mercurique, pris dans le rapport de leurs poids moléculaires, n'amène pas la formation de précipité et le liquide abandonné laisse déposer des cristaux rouges dans lesquels il n'a pu constater la présence de l'antipyrine.

Enfin il a traité la solution aqueuse du chlorure double de mercuricum et d'antipyrine par l'iodure de potassium ; ce mélange lui a donné un précipité jaune dans lequel l'iodure mercurique n'a pas tardé à se séparer.

Schuyten conclut donc que l'iodure double de mercuricum et d'antipyrine ne peut être préparé ni par addition ni par double décomposition.

MM. Ville et Astre ont obtenu de nouveaux dérivés halogénés mercuriques de l'antipyrine contenant deux molécules d'antipyrine pour une molécule de sel mercurique et une molécule de l'acide correspondant, répondant à la formule générale $(C^{11}H^{12}Az^2O)^2.HgR^2.HR$ et pour lesquels ils ont admis la formule de constitution :



formule analogue à celle que Schuyten (1) avait donnée aux dérivés halogénés cadmiques de l'antipyrine; avec les halogènes du cadmium, Schuyten a pu préparer les chlorure, bromure et iodure doubles.

Pour obtenir leurs divers composés, MM. Ville et Astre ont opéré de la façon suivante :

En versant dans une solution aqueuse d'antipyrine une solution de chlorure mercurique (dissous dans l'eau à l'aide du chlorure de sodium) et dans laquelle ils ajoutent de l'acide chlorhydrique, cette dernière détermine la formation d'un produit cristallisé, de formule $(C^{11}H^{12}Az^2O)^2.HgCl^2.HCl$, qui se précipite aussi lorsqu'on traite le chlorure mercurique par une solution contenant parties égales d'antipyrine et de chlorhydrate d'antipyrine, ou bien une solution aqueuse du

(1) Bulletin Académ. Royale, t. 32, p. 866, 1896.

chlorure double de Hirsch par une solution de chlorhydrate d'antipyrine.

Ils ont préparé le bromure et l'iodure en faisant arriver de l'acide bromhydrique ou iodhydrique dans une solution aqueuse contenant de l'antipyrine et le sel mercurique (dissous à la faveur du sel de potassium correspondant).

Ces deux composés se forment aussi lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à la liqueur limpide provenant du mélange des solutions d'antipyrine et de sel mercurique.

Il est à remarquer que ces auteurs, en opérant en solution acide, sont arrivés à préparer l'iodhydrate $(C^{11}H^{12}Az^2O)^2 HgI^2$ correspondant à leurs dérivés chloré et bromé, tandis que Schuyten n'a pu obtenir le composé $C^{11}H^{12}Az^3O.HgI^2$ analogue à ses chlorure et bromure double de mercuricum et d'antipyrine.

Le pyramidon, ne différant de l'antipyrine que par le groupement $Az(CH^3)^2$, substitué à un atome d'hydrogène, il nous a paru intéressant de voir s'il pouvait donner avec les sels mercuriques des combinaisons définies, analogues à celles de MM. Hirsch et Schuyten ou de MM. Ville et Astre, et si la présence du groupement diméthyl aminé avait quelque influence sur la nature des dérivés formés.

Nous avons pu en effet obtenir les composés correspondant à ceux de MM. Hirsch et Schuyten, c'est-à-dire contenant une molécule de pyramidon pour une molécule de sel mercurique, et, bien que nous ayons fait plusieurs essais pour les préparer, aucun de nos dérivés ne correspond à ceux de MM. Ville et Astre, c'est-à-dire aucun ne contient deux molécules de pyramidon pour une molécule de sel mercurique et une molécule d'acide.

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS HALOGENÉS MERCURIQUES DU PYRAMIDON

CHAPITRE PREMIER

Méthodes employées pour le dosage du mercure et des halogènes

Pour doser le mercure dans les dérivés chlorés et bromés, nous les avons dissous dans l'eau en ajoutant une petite quantité d'acide tartrique (pour favoriser la dissolution), puis nous avons précipité le mercure à l'état de sulfure mercurique par un courant d'hydrogène sulfuré à chaud ; le sulfure ainsi obtenu a été recueilli sur un filtre taré, puis pesé.

Pour le chlore et le brome, nous avons eu recours à la méthode de Carius, en chauffant à 180°, en tube scellé, la substance organique avec de l'acide azotique et de l'azotate d'argent, puis recueillant et calcinant le chlorure ou le bromure d'argent formés.

Pour les dérivés obtenus avec le pyramidon et l'iodure mercurique, nous n'avons pu opérer de la même façon.

Les composés iodurés ne se dissolvant que difficilement dans l'eau, même en présence d'acide tartrique, nous avons ajouté du cyanure de potassium qui amène bien la dissolution du produit, mais qui a donné un léger précipité noir ; nous avons alors eu recours à l'iodure de potassium, et, dans la liqueur parfaitement limpide, nous avons fait passer à chaud un courant d'hydrogène sulfuré, qui détermine la formation d'un précipité noir ; celui-ci ne tarde pas à passer au marron, puis à l'orangé pour prendre finalement une belle coloration rouge, par entraînement de bi-iodure de mercure.

Nous avons alors eu recours, pour doser le mercure et l'iode dans ces composés, à la méthode à la chaux sodée, modifiée par M. Maurice François (1).

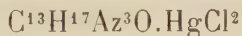
(1) *Journal de Ph. et de Ch.*, 1894, t. 29, p. 493.

CHAPITRE II

Composés chlorés

Avec le pyramidon et le chlorure mercurique, nous avons obtenu une combinaison résultant de l'union d'une molécule de chacun de ces composés et, en opérant en solution chlorhydrique, il s'est formé le chlorhydrate du composé précédent.

1° COMBINAISON DU PYRAMIDON ET DU CHLORURE MERCURIQUE EN MILIEU NEUTRE



Si on dissout 27 gr. de chlorure mercurique et 40 gr. de chlorure de sodium dans un demi-litre d'eau et que l'on verse cette liqueur, en mince filet et en agitant, dans un demi-litre d'une solution aqueuse de pyramidon à 83 gr. par litre, on détermine la formation d'un précipité blanc, qui, lavé à l'eau distillée, a été essoré puis desséché dans le vide.

Ce composé ne doit pas être desséché à l'étuve ; en effet, par la chaleur prolongée, même à 80°, il prend une teinte brune. Il en est d'ailleurs de même pour tous les composés dont nous allons parler.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

SUBSTANCE	HgS	AgCl
0 ^{gr} 345	0 ^{gr} 159	»
0 368	0 169	»
0 412	»	0 ^{gr} 233
0 395	»	0 223

Résultats exprimés pour 100 grammes de produit :

	Trouvé	Théorie pour $C^{13}H^{17}Az^3O.HgCl^2$
Mercure. . . .	39 gr. 72	39 gr. 58
Chlore. . . .	13 gr. 96	14 gr. 94

Ce corps fond à 157°-158° (1).

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acétone, et sa solution aqueuse présente une réaction légèrement acide au tournesol et à la phénolphtaléine.

Les cristaux que nous avons obtenus en laissant évaporer sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, la solution aqueuse, sont des prismes clinorhombiques, présentant des facettes g^1 et h^1 combinées aux faces p et m du solide primitif.

La mesure des angles a donné :

$$m/m = 86^\circ; m/g^1 = 134^\circ; p/h^1 = 69^\circ.$$

L'extinction se fait à 8° de g^1 .

Si on chauffe ce corps dans un petit tube fermé, il fond en

(1) Nous avons pris les points de fusion par le bloc de Maquenne et au tube effilé plongé dans l'acide sulfurique.

prenant une teinte rouge-brun, qui passe rapidement au noir en dégageant des vapeurs jaunes-verdâtres, possédant à la fois l'odeur du chlore et celle de la pyridine. Dans les mêmes conditions, le pyramidon fond en un liquide incolore, qui devient brun-rougeâtre et dégage d'abondantes vapeurs alcalines présentant l'odeur de la pyridine.

La solution aqueuse de ce composé présente certaines réactions communes aux sels mercuriques (par l'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité d'abord blanc, qui jaunit et passe ensuite au noir franc ; il est insoluble dans les acides, soluble dans le sulfure de sodium alcalin — avec l'ammoniaque précipité blanc de chloramidure mercurique ; — une lame de cuivre, bien décapée, plongée dans la solution aqueuse de notre produit, se recouvre après quelque temps d'une couche grisâtre qui, séchée et frottée avec un morceau de laine, est susceptible de prendre un beau brillant ; ce dépôt, chauffé dans un tube, donne un sublimé blanc, dans lequel on ne peut, à la loupe, distinguer des globules, mais l'iode en vapeurs a parfaitement donné de l'iodure mercurique rouge).

Mais il offre aussi des réactions qui le distinguent nettement des sels mercuriques ordinaires et qui le différencient également des chlorures de mercure et d'antipyrine, préparés par MM. Hirsch et Schuyten, Ville et Astre (chlorures que nous désignerons, le premier par l'abréviation H. S., le second par V. A.).

Avec la potasse ou la soude en excès, le chlorure H. S. ne donne d'abord rien, puis lentement il se forme un louche jaune, à transparence verdâtre ; à l'ébullition, le liquide ne paraît pas changer, et ce n'est qu'après un repos d'une heure environ que l'on peut remarquer au fond du tube un léger dépôt jaune ; le produit V. A. donne un précipité jaune, identique à celui fourni par les sels mercuriques, tandis que notre composé ne donne rien à froid, et le liquide, qui ne pa-

rait pas changer à l'ébullition, laisse apercevoir après quelques heures un trouble très léger.

Le carbonate de soude donne avec :

Les sels mercuriques, un précipité brun ;

Le chlorure H. S., un louche blanc très net ;

Le chlorhydrómercurate V. A., rien ;

Notre produit, un trouble très léger.

Le bicarbonate de soude produit, avec les sels mercuriques, le chlorure H. S. et le chlorhydromercurate V. A., la même réaction que le carbonate, mais ne donne rien avec le nôtre.

L'iodure de potassium donne :

Avec le chlorure H. S., en solution aqueuse, un précipité jaune-verdâtre, qui devient blanc par agitation, pour se transformer, après quelque temps, en iodure rouge de mercure ;

Avec le composé V. A., un précipité blanc, très légèrement jaunâtre, sans trace aucune de dépôt rouge, précipité qui se dissout dans un excès de réactif, avec formation d'un liquide de couleur jaunâtre ;

Avec notre chloromercurate, un précipité blanc, légèrement jaune, soluble dans excès ; si on n'ajoute que quelques gouttes de la solution aqueuse à 10 o/o d'iodure de potassium, le précipité devient, à la longue, jaune, puis orangé, et ne tarde pas à prendre une teinte d'un beau rouge.

Le ferrocyanure de potassium donne : avec le chlorure H.S. un précipité blanchâtre qui se dissout par agitation ; à l'ébullition, le liquide prend une coloration vert-bleue ; avec le chlorhydro-mercurate V. A., un précipité blanc qui, à l'air, passe au bleu ; tandis qu'avec le même réactif notre produit n'amène pas la formation d'un précipité, mais la liqueur prend une teinte jaune clair qui ne change pas à l'ébullition.

Le chlorure stanneux, en solution chlorhydrique, fournit ; avec le chlorure H. S., un précipité blanc, qui ne devient pas

gris par addition d'un excès de sel stanneux ; le chlorhydro-mercurate V. A., un précipité blanc légèrement grisâtre, qui passe au brun-noirâtre lorsqu'on ajoute un léger excès de réactif ; notre produit un précipité blanc gris, soluble dans excès.

Le chlorure d'or produit avec le chlorure double H. S. un précipité qui se réduit sans donner de miroir et sans se dissoudre au préalable ; avec le chlorhydromercurate V. A. ce réactif amène la formation d'un précipité jaune laiteux qui, chauffé avec précaution, se dissout d'abord pour se réduire ensuite avec formation d'un miroir brillant d'or métallique ; dans les mêmes conditions, notre composé donne une coloration bleue violacée, puis le liquide se réduit (en donnant un précipité marron, la coloration de la liqueur restant bleue) et ne change pas par la chaleur.

Le sous-acétate de plomb donne avec notre composé un précipité blanc qui se dissout dans un excès de réactif.

L'acétate de plomb ne donne rien.

Le nitrate d'argent produit avec la solution aqueuse de notre chloromercurate un précipité blanc dont le caractère principal est d'être très résistant à l'action de la lumière solaire ; le lendemain de sa formation il n'était pas encore devenu violet.

Le nitrate mercurieux provoque la formation d'un précipité blanc de chlorure mercurieux avec ses caractères habituels (il noircit en effet par addition de potasse ou d'ammoniaque et passe au vert foncé par l'iodure de potassium).

Quand on pulvérise la substance organique sèche avec du bioxyde de manganèse également sec et que l'on verse dans ce mélange de l'acide sulfurique concentré, on constate une élévation de température, puis si l'on chauffe, la masse brun-uit et il se dégage un mélange gazeux dans lequel nous avons distingué de l'anhydride sulfureux, mais pas de chlore.

Le nitrate d'argent, le nitrate mercurieux, l'acétate de plomb et le bioxyde de manganèse donnent avec le chlorure H. S. des réactions identiques.

Le mélange sec de bioxyde de manganèse et de chlorhydro-mercurate V. A. traité par l'acide sulfurique concentré dégage du chlore.

L'addition d'acide sulfurique concentré au mélange sec et pulvérisé de notre produit et de chromate de potasse provoque une très vive réaction et un dégagement de chaleur assez fort ; le mélange passe au rouge, puis au vert-brun, et, parmi les gaz qui se dégagent, nous avons caractérisé le chlore ; dans les mêmes conditions, le chlorure H. S. donne une réaction analogue, mais, dans les gaz dégagés, ces auteurs n'ont pas distingué le chlore.

On peut reconnaître la présence du pyramidon dans notre composé par la coloration bleue violacée que donne sa solution aqueuse avec le chlorure d'or, ainsi que par les réactions suivantes :

Lorsqu'on ajoute 8 à 10 gouttes d'acide azotique très légèrement dilué dans la solution aqueuse et que l'on porte à l'ébullition, on obtient une coloration jaune et un dégagement de vapeurs à odeur d'amandes amères ; le pyramidon, avec le même réactif, donne une réaction analogue, toutefois la coloration du mélange est d'abord violette, puis jaune d'ocre.

L'iodure de bismuth et de potassium (réactif de Dragendorff) fournit un précipité orangé.

L'iodure de mercure et de potassium (réactif de Tanret) donne un précipité blanc-jaunâtre.

Les autres réactions du pyramidon ne nous ont donné que des résultats négatifs ; c'est ainsi que la solution aqueuse de notre composé traitée par l'acide picrique n'a rien donné, même à chaud.

2° COMBINAISON DU PYRAMIDON ET DU CHLORURE
MERCURIQUE EN MILIEU CHLORHYDRIQUE



En prenant les mêmes quantités de pyramidon, de chlorure mercurique et de chlorure de sodium que dans la préparation précédente, mais ajoutant 50 c. c. d'acide chlorhydrique à la solution mercurique, avant le mélange, puis opérant comme précédemment, on obtient un précipité qui, lavé, essoré et séché dans le vide, contient les éléments d'une molécule de chlorure mercurique et d'une molécule d'acide chlorhydrique pour une molécule de pyramidon et qui, à l'analyse, a donné les résultats suivants :

SUBSTANCE	HgS	AgCl
0 ^{gr} 672	0 ^{gr} 289	»
0 772	0 332	»
0 410	»	0 ^{gr} 321
0 425	»	0 336

Résultats exprimés pour 100 grammes de produit :

	Trouvé	Théorie pour $C^{13}H^{17}Az^3O.HgCl^2.HCl$.
Mercuré...	37 gr. 07 — 37 gr. 066	37 gr. 14
Clsre.....	19 gr. 33 — 19 gr. 52	19 gr. 77

Ce composé fond à 197°-198°.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et l'éther ; sa solution aqueuse présente une réaction acide au tournesol et à la phénolphthaléine.

Il cristallise en prismes clinorhombiques présentant des facettes d^1 combinées aux faces m du solide primitif.

La mesure des angles a donné :

$$d^1/d^1 = 131^\circ 5 ; m/m = 102^\circ 45.$$

L'extinction se fait à 10° de l'arête h .

Chauffé dans un petit tube fermé, il prend une teinte jaune qui passe rapidement par le jaune orangé, le rouge vif, le rouge brun, pour devenir noir ; il émet des vapeurs jaunes-rougeâtres à réaction acide, présentant l'odeur du chlore et celle de la pyridine ; après refroidissement on remarque sur les parois du tube un dépôt de mercure métallique.

Il présente avec la plupart des réactifs les mêmes caractères que le composé précédent.

Toutefois, la soude ou la potasse en excès ne donne rien à froid, même après une heure de repos ; à l'ébullition, le liquide reste limpide ; après quelques minutes il se produit un léger trouble marron qui n'augmente pas après plusieurs heures, tandis que le composé précédent ne donne après l'ébullition puis repos de quelques heures qu'un léger trouble blanc.

Le sous-acétate de plomb donne un précipité blanc insoluble dans excès.

Le chlorure stanneux, en solution chlorhydrique, détermine la formation d'un précipité blanc gris qui, par excès de réactif, ne se dissout pas, comme avec le produit précédent, mais passe au gris-noirâtre.

Par le ferrocyanure de potassium, la liqueur prend une coloration jaune clair, et, après ébullition, le liquide présente une opalescence verdâtre.

Si au mélange sec de la substance organique et de bioxyde

de manganèse on ajoute de l'acide sulfurique concentré, il se produit une élévation de température et la masse devient grisâtre ; à chaud il dégage un mélange de gaz dans lequel nous avons pu déceler le chlore, tandis que dans les mêmes conditions le composé précédent nous donnait un mélange gazeux dans lequel nous n'avons pas distingué cet halogène.

Ce dégagement de chlore paraît donc provenir de l'acide chlorhydrique et non du chlorure mercurique; en effet, si nous traitons par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique le chlorure double $\text{H.S.C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O.HgCl}^2$ ou notre composé $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{Az}^3\text{O.HgCl}^2$, qui ne contiennent pas d'acide chlorhydrique, nous voyons que dans le dégagement gazeux qui se produit, on ne peut pas déceler le chlore, tandis que le dérivé V.A. $(\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O})^2\text{HgCl}^2.\text{HCl}$ ou notre chlorhydrate $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{Az}^3\text{O.HgCl}^2.\text{HCl}$ donnent, dans les mêmes conditions, un dégagement de gaz, parmi lesquels nous avons pu déceler le chlore.

Il nous a paru intéressant d'essayer si, en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide acétique, nous ne pourrions pas préparer un composé analogue à celui de MM. Ville et Astre, contenant deux molécules de pyramidon pour une molécule de chlorure mercurique et une molécule d'acide chlorhydrique.

Dans ces conditions, nous avons obtenu un précipité blanc, qui ne paraît pas être un corps défini et dont l'analyse montre qu'il ne correspond ni au composé de MM. Ville et Astre, ni à notre chlorhydrate.

Réactions des Dérivés Chlorés

	$C^{13}H^{17}Az^3O.HgCl^{12}$	$C^{13}H^{17}Az^3O.HgCl^{12}.HCl$
Hydrogène sulfuré	Précipité d'abord blanc, qui passe au jaune, puis au noir franc	Précipité d'abord blanc, qui passe au jaune, puis au noir franc
Ammoniaque	Précipité blanc de chloramidine mercurique	Précipité blanc de chloramidine mercurique
Lame de cuivre	Une lame de cuivre se recouvre après quelques heures d'une couche grisâtre de mercure.	Une lame de cuivre se recouvre après quelques heures d'une couche grisâtre de mercure.
Potasse ou soude	Rien à froid, la liqueur ne change pas à l'ébullition, après quelques heures on voit un très léger trouble.	Rien à froid, à l'ébullition la liqueur reste limpide, mais après quelques minutes léger trouble marron.
Carbonate de soude	Trouble très léger	Trouble très léger
Bicarbonate de soude	Rien	Rien
Iodure de potassium	Précipité blanc jaunâtre, soluble dans excès ; si on n'ajoute qu'une ou deux gouttes du réactif, le précipité jaune finit par être rouge.	Précipité blanc jaunâtre, soluble dans excès ; si on n'ajoute qu'une ou deux gouttes du réactif, le précipité jaune finit par être rouge.
Ferrocyanure de potassium	La liqueur prend une teinte jaune clair qui ne change pas à l'ébullition	La liqueur prend une teinte jaunée clair, après ébullition elle présente une opalescence verdâtre.

Chlorure stanneux en solution chlorhydrique	Précipité blanc gris, soluble dans excès	Précipité blanc gris, qui passe au gris noirâtre par excès de réactif
Chlorure d'or	Coloration bleue violacée, puis le liquide se réduit	Coloration bleue violacée, puis le liquide se réduit
Sous-acétate de plomb	Précipité blanc, soluble dans excès	Précipité blanc, insoluble dans excès
Acétate de plomb	Rien	Rien
Azotate d'argent	Précipité blanc, très résistant à l'action de la lumière solaire	Précipité blanc, très résistant à l'action de la lumière solaire
Azotate mercureux	Précipité blanc de chlorure mercureux	Précipité blanc de chlorure mercureux
$\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2 + \text{MnO}^2$	Élévation de température, puis à chaud dégageant gazeux, pas de chlore	Élévation de température, puis à chaud dégageant de gaz, parmi lesquels on détecte le chlore.
$\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2 + \text{CrO}^{\text{H}}\text{K}^2$	Vive réaction, le mélange passe au rouge, puis au vert brun, dégagement de chlore.	Vive réaction, le mélange passe au rouge, puis au vert brun, dégagement de chlore.
AZO^3H , très légèrement dilué	A l'ébullition, coloration jaune avec dé- gagement de vapeurs à odeur d'aman- des amères.	A l'ébullition, coloration jaune avec dé- gagement de vapeurs à odeur d'aman- des amères.
Réactif de Dragendorff	Précipité orangé.	Précipité orangé
Réactif de Tanret	Précipité blanc, qui ne tarde pas à jaunir	Précipité blanc, qui ne tarde pas à jaunir
Acide picrique	Rien	Rien

CHAPITRE III

Composés bromés

Avec le pyramidon et le bromure mercurique nous avons obtenu une combinaison résultant de l'union d'une molécule de chacun de ces composés, et, en opérant en solution bromhydrique, il s'est formé le bromhydrate du composé précédent.

1° COMBINAISON DU PYRAMIDON ET DU BROMURE MERCURIQUE EN MILIEU NEUTRE



Si on dissout 30 gr. de bromure mercurique et 45 gr. de bromure de potassium dans un demi-litre d'eau et que l'on verse cette liqueur, en mince filet et en agitant, dans un demi-litre d'une solution aqueuse de pyramidon à 83 gr. par litre, on détermine la formation d'un précipité blanc qui, lavé, essoré et séché dans le vide, a donné à l'analyse les résultats suivants :

SUBSTANCE	HgS	AgBr
0 ^{gr} 725	0 ^{gr} 281	»
0 585	0 228	»
0 240	»	0 ^{gr} 152
0 232	»	0 146

Résultats calculés pour 100 grammes de produit.

	Trouvé	Théorie pour $C^{13}H^{17}Az^{30}.HgBr^2$
Mercure.	33 gr. 40	33 gr. 84
Brome...	26 gr. 94	27 gr. 07

Ce composé fond à 153°-155°.

Ses meilleurs dissolvants sont l'alcool, le chloroforme et l'acétone ; il se dissout moins bien dans le sulfure de carbone, l'eau et l'éther. Sa solution aqueuse présente au tournesol une réaction neutre.

Il cristallise en prismes clinorhombiques, dans lesquels il a été impossible d'effectuer la mesure des angles.

L'extinction se fait à 26° de l'arête *h*.

Chauffé en petit tube fermé, il fond en prenant une teinte rouge-brun, en dégageant des vapeurs jaunes-brunâtres à réaction alcaline et présentant l'odeur de la pyridine en même temps qu'une faible odeur de brome ; sur les parois froides du tube on remarque un dépôt de mercure métallique.

La solution aqueuse de ce composé présente avec les sels mercuriques quelques réactions communes (par l'hydrogène sulfuré elle fournit un précipité blanc-jaunâtre qui ne tarde pas à devenir nettement noir, il est insoluble dans les acides,

soluble dans le sulfure de sodium alcalin; — une lame de cuivre bien décapée, plongée dans la solution aqueuse, se recouvre après quelque temps d'une couche gris-blanchâtre qui, séchée et frottée avec un morceau de laine, devient brillante; ce dépôt chauffé dans un tube donne un sublimé blanc qui, examiné à la loupe, ne laisse pas distinguer des globules, mais avec lequel l'iode en vapeurs a parfaitement donné de l'iodure mercurique).

Mais il offre aussi certaines réactions qui permettent de le distinguer des sels mercuriques et de le différencier des bromures obtenus par M. Schuyten et MM. Ville et Astre (composés que nous désignerons le premier par l'abréviation S., le second par V. A.).

La soude ou la potasse, qui ne donne rien avec les bromures S. ou V. A., fournit avec le nôtre un précipité jaune soluble dans excès de réactif.

L'ammoniaque produit avec S. un précipité blanc-jaunâtre floconneux, avec V. A. un précipité floconneux jaunâtre, tandis qu'avec notre composé ce réactif amène la formation d'un précipité blanc, insoluble dans excès.

Le carbonate de soude nous donne un léger précipité jaune; le bicarbonate de soude un précipité blanc; ces deux réactifs sont sans action sur le composé V. A.

L'iodure de potassium fournit avec le bromure S. un précipité jaune-verdâtre, qui passe au blanc quand on l'agite, pour disparaître ensuite et faire place à un trouble rougeâtre, soluble dans excès d'iodure de potassium; avec le composé V. A. et le nôtre, ce réactif donne un précipité blanc jaunâtre, soluble dans excès.

Le ferrocyanure de potassium ne donne rien à froid avec le bromure S., à l'ébullition il y a formation de bleu de Prusse et coloration verte de la liqueur; avec V. A. la solution se colore rapidement même à froid en bleu-verdâtre; avec notre

composé ce réactif fournit à froid un précipité blanc, légèrement coloré en jaune; à chaud ce précipité prend une teinte verdâtre puis gris-bleu, après repos la liqueur présente une légère coloration jaune.

Le chlorure stanneux, en solution chlorhydrique, fournit avec le bromure S. un volumineux précipité blanc, qui n'est pas réduit à l'état métallique par un excès de réactif et qui ne devient gris-noir qu'à l'ébullition, tandis que le précipité blanc que donne ce réactif avec le composé V. A. brunit très rapidement, et qu'il produit avec notre bromure un volumineux précipité blanc qui passe rapidement au gris, puis au gris-violacé et qui ne change pas par la chaleur.

Le chlorure d'or ne donne rien à froid avec le bromure S., mais à l'ébullition on voit une coloration brune quand on regarde le liquide de haut en bas, verte quand on tient le tube contre la lumière; peu de temps après les parois de l'éprouvette se couvrent d'un joli miroir cuivre à reflet métallique.

Si on ajoute une ou deux gouttes de ce réactif dans la solution aqueuse de notre produit, la liqueur prend une coloration bleue-violacée; par un excès de réactif il y a réduction avec formation d'un précipité bleuâtre qui passe au marron, tandis que le liquide surnageant présente quelques reflets bleus; la réaction est la même si on porte la liqueur à l'ébullition.

L'acétate de plomb ne donne d'abord rien avec ce composé, mais à la longue il se forme un léger dépôt blanc.

Le sous-acétate de plomb amène la formation d'un précipité blanc, soluble dans excès.

L'azotate d'argent donne avec le bromure S. un louche blanc, qui se dissout dans l'ammoniaque, tandis que le liquide se fonce; avec notre composé ce réactif fournit un précipité blanc-jaunâtre; par ajout d'ammoniaque au dixième,

le précipité ne se dissout pas, mais passe au jaune, puis au gris foncé; un excès d'ammoniaque dissout le précipité formé.

Si l'on traite la solution aqueuse de notre bromure par de l'eau de chlore en présence du sulfure de carbone, ce dernier se colore en jaune par mise en liberté de brome; dans les mêmes conditions, le produit S. ne donne pas de brome, il n'y a aucun trouble, aucun changement de couleur, même si l'on porte à l'ébullition.

L'acide sulfurique concentré ne donne rien à froid; si l'on chauffe, le mélange brunit en dégageant d'abondantes fumées blanches possédant l'odeur d'anhydride sulfureux, sans traces de brome; nous avons fait rendre ces vapeurs dans l'eau distillée; le liquide ainsi obtenu possède une réaction faiblement acide au tournesol et donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque; mais cette liqueur, traitée soit par le bromate de potasse, soit par l'acide azotique nitreux, ne donne pas de brome, il n'y a donc pas eu de dégagement d'acide bromhydrique.

Si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré au mélange intime et sec de bichromate de potasse et de la substance, il se produit une vive réaction avec dégagement de chaleur, et si l'on chauffe on a un mélange gazeux dans lequel nous avons pu caractériser le brome.

La présence du pyramidon dans ce composé est décelée par la coloration bleue-violacée que l'on obtient en ajoutant une ou deux gouttes de chlorure d'or à sa solution aqueuse, ainsi que par les réactions suivantes :

L'iodure de bismuth et de potassium (réactif de Dragendorff) donne un précipité jaune-orangé.

L'iodure de mercure et de potassium (réactif de Tanret) amène la formation d'un précipité blanc légèrement jaune qui se dissout dans un excès.

Lorsqu'on ajoute 8 à 10 gouttes d'acide azotique très légèrement dilué à la solution aqueuse et que l'on porte à l'ébullition, on ne tarde pas à voir une légère coloration jaune et les vapeurs qui se dégagent possèdent une légère odeur d'amandes amères.

Les autres réactifs du pyramidon ne nous ont donné que des résultats négatifs ; c'est ainsi que la solution aqueuse de notre composé, traité par l'acide picrique, n'a pas fourni de précipité, même à chaud.

2° COMBINAISON DU PYRAMIDON ET DU BROMURE MERCURIQUE
EN MILIEU BROMHYDRIQUE



En prenant les mêmes quantités de pyramidon, de bromure mercurique et de bromure de potassium que dans la préparation précédente, mais ajoutant à la solution mercurique avant le mélange 100^{cc} d'une solution contenant 180 grammes d'acide bromhydrique par litre, puis opérant comme précédemment, on obtient un précipité blanc qui, lavé, essoré et desséché dans le vide, contient les éléments d'une molécule de bromure mercurique et d'une molécule d'acide bromhydrique pour une molécule de pyramidon et qui, à l'analyse, a donné les résultats suivants :

(Voir le tableau)

SUBSTANCE	HgS	AgBr
0 ^{gr} 517	0 ^{gr} 177	»
0 593	0 204	»
0 318	»	0 ^{gr} 265
0 435	»	0 363

Résultats calculés pour 100 grammes de produit :

	Trouvé	Théorie pour $C^{13}H^{47}Az^{30}.HgBr^2.HBr.$
Mercure...	29 gr. 506	29 gr. 65
Brome	35 gr. 415	35 gr. 462
		29 gr. 76
		35 gr. 71

Ce composé fond à 169°-171°.

Ses meilleurs dissolvants sont l'eau et l'acétone, il est assez soluble dans l'alcool et le chloroforme et peu soluble dans l'éther et le sulfure de carbone.

Sa solution aqueuse présente une réaction acide au tournesol.

Il cristallise en fines aiguilles blanches qui sont des prismes clinorhombiques allongés suivant la hauteur du prisme, c'est-à-dire parallèlement à l'arête *h* et s'éteignant à 7° de cette arête.

Chauffé dans un petit tube, ce corps prend une teinte jaune verdâtre qui passe au rouge clair, puis au rouge-brun, en dégageant des vapeurs jaunes à réaction acide et à odeur de brome ; après refroidissement, on remarque sur les parois du tube un dépôt de mercure métallique.

Il présente, avec la plupart des réactifs, les mêmes caractères que le composé précédent.

Toutefois, la soude ou la potasse ne donne rien, même à chaud ou avec un excès de réactif.

L'ammoniaque amène la formation d'un précipité blanc, soluble dans excès.

Le carbonate de soude produit un léger louche qui disparaît par la chaleur.

Le bicarbonate de soude ne donne rien, même avec un excès.

L'acétate de plomb ne produit rien, même à chaud.

Le ferrocyanure de potassium ne donne rien à froid, si l'on chauffe, la liqueur prend une légère teinte verdâtre.

— Comme pour le chlorure, nous avons essayé de remplacer l'acide bromhydrique par l'acide acétique, mais cette méthode ne nous a pas donné de meilleurs résultats, et nous n'avons pas pu obtenir de composé contenant deux molécules de pyramidon pour une molécule de bromure mercurique et une molécule d'acide bromhydrique.

Réactions des Dérivés Bromés

	$C^{13}H^{17}Az^3O.HgBr^2$	$C^{13}H^{17}Az^3O.HgBr^2.HBr$
Hydrogène sulfuré	Précipité blanc jaunâtre qui passe rapidement au noir franc	Précipité blanc jaunâtre, qui passe rapidement au noir franc
Lame de cuivre	Se recouvre après quelques heures d'une couche grisâtre de mercure	Se recouvre après quelques heures d'une couche grisâtre de mercure
Potasse ou soude	Précipité jaune, soluble dans excès	Rien, même à chaud ou avec excès
Ammoniaque	Précipité blanc, insoluble dans excès	Précipité blanc, soluble dans excès
Carbonate de soude	Léger précipité jaune	Léger louche, qui disparaît par la chaleur
Bicarbonate de soude	Précipité blanc	Rien, même avec excès
Iodure de potassium	Précipité blanc jaunâtre, soluble dans excès	Précipité blanc jaunâtre, soluble dans excès
Ferrocyanure de potassium	Précipité blanc jaunâtre, qui à chaud devient gris bleu	Rien à froid ; à chaud, la liqueur prend une teinte verdâtre
Chlorure stanneux en solution chlorhydrique	Précipité blanc, qui passe au gris, puis au gris violacé	Précipité blanc, qui passe au gris, puis au gris violacé

Chlorure d'or	Coloration bleue violacée, puis réduction	Coloration bleue violacée, puis réduction
Acétate de plomb	A la longue, léger dépôt blanc	Rien, même à chaud
Sous-acétate de plomb	Précipité blanc, soluble dans excès	Précipité blanc, soluble dans excès
Nitrate d'argent	Précipité blanc jaunâtre	Précipité blanc jaunâtre
Eau de chlore	Déplace le brome	Déplace le brome
Acide sulfurique	A chaud, abondantes fumées blanches ; ni brome, ni acide bromhydrique	A chaud, abondantes fumées blanches ; ni brome, ni acide bromhydrique
$\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}^2$	Vive réaction, à chaud dégagement de brome	Vive réaction, à chaud dégagement de brome
Acide azotique très légèrement dilué	A l'ébullition, coloration jaune avec dé- gagement de vapeurs à odeur d'aman- des amères.	A l'ébullition, coloration jaune avec dégagement de vapeurs à odeur d'amandes amères.
Réactif de Dragendorff	Précipité jaune orangé	Précipité jaune orangé
Réactif de Tanret	Précipité blanc jaunâtre, soluble dans excès	Précipité blanc jaunâtre, soluble dans excès
Acide picrique	Rien	Rien

CHAPITRE IV

Composés iodés

Avec le pyramidon et l'iodure mercurique, nous avons obtenu une combinaison résultant de l'union d'une molécule de chacun de ces composés et nous avons pu préparer également le dérivé résultant de l'union du composé précédent avec une molécule et demie d'acide iodhydrique. Mais ces combinaisons ne se forment pas dans les mêmes conditions que les composés chlorés ou bromés correspondants et l'on ne peut employer l'eau ou l'alcool comme véhicule:

1° COMBINAISON DU PYRAMIDON ET DE L'IODURE MERCURIQUE EN MILIEU NEUTRE



En versant peu à peu et en agitant, de l'iodure mercurique dissous dans l'eau à l'aide de l'iodure de potassium, dans une solution aqueuse de pyramidon, nous n'avons pas obtenu de précipité, mais une liqueur limpide qui, évaporée au bain-marie, a donné, lorsqu'il ne restait plus environ qu'une vingtaine de centimètres cubes, un liquide trouble; le cristalliseur a été retiré du bain-marie et mis à l'exsiccateur; après refroidissement, le liquide s'est séparé en deux couches; l'inférieure était sirupeuse et il nous a été impossible d'en retirer un composé cristallisé.

Nous avons alors fait une solution aqueuse de pyramidon, à laquelle nous avons ajouté la quantité correspondante d'iodure mercurique, puis nous avons chauffé le mélange au bain-marie une faible quantité d'iodure mercurique se dissout; nous

avons alors filtré et le liquide a été évaporé dans le vide ; il restait un produit blanc dans lequel on remarquait des particules rouges d'iodure mercurique.

En présence de résultats aussi peu satisfaisants, nous avons essayé de préparer ce composé par double décomposition en traitant par une solution d'iodure de potassium une solution de chlorure correspondant.

Comme nous l'avons vu en effectuant les diverses réactions du chloromercurate $C^{13}H^{17}Az^3O.HgCl^2$, ce dernier traité par l'iodure de potassium donne un précipité blanc-jaunâtre soluble dans excès ; mais si l'on n'ajoute qu'une faible quantité d'iodure de potassium le précipité ne tarde pas à passer au jaune franc, puis à l'orangé, pour être finalement d'un beau rouge.

Bien que cette réaction semble indiquer que le procédé par double décomposition ne pouvait nous donner de résultats satisfaisants, nous avons essayé d'opérer avec des solutions diluées ; à un même volume 5 c. c. d'une solution aqueuse de chloromercurale à 6 grammes pour mille, nous avons ajouté $2/10^o$ de c. c., $1/2$ c. c., 1 c. c., 2 c. c., 3 c. c., 4 c. c., 5 c. c. d'une solution contenant 20 grammes d'iodure de potassium par litre ; dans les deux derniers essais le précipité aussitôt formé s'est redissous, dans les autres le précipité a jauni, et finalement il s'est séparé de l'iodure mercurique.

Pensant alors que ce composé n'était pas stable en présence de l'eau, nous avons opéré en solution dans l'alcool absolu. En dissolvant séparément dans l'alcool du pyramidon et de l'iodure mercurique (pris dans le rapport de leurs poids moléculaires) puis faisant le mélange de ces solutions on obtient une liqueur colorée en jaune ; cette liqueur, évaporée dans le vide, a donné un résidu constitué par du pyramidon et des particules rouges d'iodure mercurique.

Ces divers procédés ne nous ayant pas permis de séparer

l'iodomercurate nous avons alors eu recours à l'éther anhydre, dans lequel nous avons fait dissoudre séparément de l'iodure mercurique et du pyramidon ; en versant peu à peu et en agitant la solution mercurique dans la solution de pyramidon il ne s'est pas formé de précipité, mais nous avons obtenu une liqueur limpide légèrement colorée en jaune, qui a été distillée au bain-marie pour recueillir la majeure partie de l'éther ; lorsqu'il ne restait plus qu'une centaine de c. c. environ le ballon a été retiré du bain-marie, puis bien bouché et abandonné au refroidissement. Il s'est alors formé de belles aiguilles jaunes clinorhombiques allongées suivant l'axe de symétrie, c'est-à-dire suivant l'arête ph' et formées par des facettes p, h', g' .

L'extinction se fait à 19° de l'arête h' .

Ces cristaux contiennent les éléments d'une molécule d'iodure mercurique pour une molécule de pyramidon, comme on le voit par l'analyse qui donne les résultats suivants :

SUBSTANCE	Hg	I
1 ^{gr} 429	0 ^{gr} 410	»
2 »	0 577	»
0 357	»	0 ^{gr} 131
0 50	»	0 184

Résultats calculés pour 100 grammes de produit :

	Trouvé	Théorie pour $C^{13}H^{17}Az^3O.HgI^2$
Mercure...	28 ² 69 — 28 ⁵ 85	29 ⁵ 19
Iode.....	36 ⁵ 69 — 36 ⁸ 80	37 ⁵ 07

Ce corps fond à 141°-143°.

Un excès d'eau le dissocie en partie avec mise en liberté d'iodure rouge de mercure. Il est soluble dans l'éther, l'acétone et la benzine ; sa solution étherée présente au tournesol une réaction neutre.

Il présente avec certains réactifs des caractères analogues à ceux des sels mercuriques (par l'hydrogène sulfuré : précipité noir ; par la potasse ou la soude : précipité jaune, mais qui ne tarde pas à devenir brun).

Mais il offre aussi certaines réactions qui le distinguent des sels mercuriques ordinaires et qui permettent aussi de les différencier de la combinaison iodurée préparée par MM. Ville et Astre (composé que nous désignerons par l'abréviation V.A.).

C'est ainsi que l'ammoniaque, qui donne avec V. A. un louche jaunâtre à fluorescence verte, produit avec notre composé un précipité jaune orangé.

Le carbonate et le bicarbonate de soude ne donnent d'abord rien avec notre produit, mais après quelques instants on voit paraître un léger trouble blanc.

L'iodure de potassium ne nous a rien donné, même après plusieurs heures de repos.

Le nitrate d'argent fournit un précipité jaune, qui prend à la longue une teinte gris violacé.

L'eau de chlore déplace l'iode.

Le chlorure stanneux, en solution chlorhydrique, amène la formation d'un précipité blanc qui passe au gris foncé par excès de réactif, tandis qu'avec le même réactif le composé V. A. donne un précipité blanc jaunâtre, qui se dissout, sans brunir, dans un excès de réactif ; à l'ébullition, le précipité devient grisâtre.

L'acétate, le sous-acétate de plomb ainsi que le ferrocyanure de potassium sont sans action sur ce composé.

Le perchlorure de fer amène la formation d'un précipité blanc soluble dans excès de réactif.

Au contact de l'acide sulfurique concentré, cet iodomercurate prend une coloration rouge et donne, dès qu'on le chauffe, d'abondantes vapeurs violettes d'iode, en même temps que des vapeurs blanches que nous avons fait rendre dans l'eau distillée ; la solution ainsi obtenue présente une réaction acide au tournesol, et donne avec le nitrate d'argent un abondant précipité blanc soluble dans l'ammoniaque ; traitée par l'iodate de potasse ou l'acide azotique fumant, elle n'a pas dégagé de l'iode, les fumées blanches ne contenaient donc pas d'acide iodhydrique.

On observe également le dégagement d'iode lorsqu'on traite cet iodomercurate par l'acide sulfurique concentré et le bioxyde de manganèse.

La présence du pyramidon peut être décelée dans ce composé par la coloration bleue qu'il donne avec le chlorure d'or ainsi que par les réactions suivantes :

L'iodure de bismuth et de potassium (réactif de Dragendorff) donne un précipité orangé.

L'iodure de mercure et de potassium (réactif de Tanret) fournit un léger précipité blanc, qui est soluble dans excès de réactif.

L'acide picrique et les divers autres réactifs du pyramidon ne nous ont donné que des résultats négatifs.

2° COMBINAISON DU PYRAMIDON ET DE L'IODURE MERCURIQUE EN MILIEU IODHYDRIQUE



Afin de compléter la double série de sels déjà obtenus, nous avons essayé de préparer l'iodhydrate, soit en versant peu à peu et en agitant dans la liqueur limpide et légère-

ment colorée en jaune, provenant du mélange des solutions aqueuses de pyramidon et d'iodure mercurique (dissous avec l'iodure de potassium), d'une part de l'acide acétique au 1/10^m, d'autre part une solution aqueuse d'acide iodhydrique, soit en faisant arriver de l'acide iodhydrique gazeux sec dans le liquide contenant l'iodure mercurique et le pyramidon.

L'addition d'acide amène la formation d'un précipité blanc-jaunâtre qui a été lavé, essoré et desséché dans le vide. La teinte jaune s'est accentuée avec le temps, même lorsque l'opération a été faite à l'abri de la lumière solaire.

Les quantités d'iode et de mercure données par l'analyse ne nous ont pas permis d'attribuer à ces corps une formule définie.

Nous avons en outre essayé de le préparer par double décomposition en traitant par une solution diluée d'iodure de potassium une solution du composé $C^{13}H^{17}Az^3O.HgCl^2.HCl$, mais cette méthode ne nous a pas donné de meilleurs résultats que pour le composé précédent.

Nous avons eu alors recours au dissolvant qui nous avait déjà donné d'excellents résultats. Nous avons fait dissoudre dans de l'éther anhydre de l'iodure mercurique et du pyramidon (pris dans le rapport de leurs poids moléculaires) et dans le mélange de ces solutions nous avons fait arriver de l'acide iodhydrique sec ; celui-ci a amené la formation d'un précipité jaune qui a été lavé à l'éther puis desséché ; ce composé, qui est un iodhydrate du sel précédent, diffère toutefois des chlorhydrate et bromhydrate déjà obtenus : il contient, en effet, une molécule et demie d'acide iodhydrique, comme l'indique l'analyse :

SUBSTANCE	Hg	I
2 ^{gr} »	0 ^{gr} 448	»
2 »	0 453	»
0 50	»	0 ^{gr} 251
0 50	»	0 252

Résultats calculés pour 100 grammes de produit.

	Trouvé		Théorie pour (C ¹³ H ¹⁷ Az ³ O.HgI ³) ₂ . 3 IH
Mercure	22 gr. 40	22 gr. 65	22 gr. 80
Iode	50 gr. 20	50 gr. 40	50 gr. 68

Ce composé fond à 179°-180°.

Il est soluble dans la benzine, plus soluble dans l'acétone.

Il présente avec la plupart des réactifs des réactions identiques à celles fournies par le composé précédent ; toutefois l'ammoniaque et le chlorure stanneux ne donnent rien avec l'iodhydrate, l'acétate de plomb produit un léger louche, le sous-acétate de plomb un précipité blanc soluble dans excès, le perchlorure de fer colore la liqueur en vert, et le ferrocyanure de potassium fournit un précipité blanc avec coloration verdâtre de la liqueur.

Au contact de l'acide sulfurique concentré, ce composé prend une teinte brun chocolat ; dès qu'on chauffe, le mélange passe au noir en donnant un fort dégagement d'iode, en même temps que d'abondantes fumées blanches que nous avons fait rendre dans l'eau distillée ; on obtient ainsi une solution acide au tournesol, qui donne par le nitrate d'argent

un précipité incomplètement soluble dans l'ammoniaque; la liqueur additionnée de chloroforme a été traitée par de l'acide azotique fumant, le chloroforme s'est alors coloré en violet par mise en liberté d'iode, il y avait donc dégagement d'acide iodhydrique.

Les bons résultats fournis par l'emploi de l'éther anhydre comme véhicule nous ont amené à essayer de préparer la combinaison d'antipyrine et d'iodure mercurique que M. Schuyten n'avait pu obtenir en solutions aqueuses ou alcooliques.

Nous avons fait dissoudre séparément dans l'éther de l'iodure mercurique et de l'antipyrine (pris dans le rapport de leurs poids moléculaires). Le mélange de ces solutions reste limpide et prend une légère coloration jaune. Cette liqueur a été distillée en partie pour récupérer l'éther, puis retirée du bain-marie; par refroidissement il s'est déposé des cristaux d'antipyrine et du biiodure de mercure rouge. La combinaison de l'iodure mercurique et de l'antipyrine ne peut donc s'effectuer, même en employant l'éther anhydre comme véhicule.

Réactions des Dérivés Iodés

	$C^{13}H^{17}Az^3O.HgI^2$	$(C^{13}H^{17}Az^3O.HgI^2)^2.3IH$
Hydrogène sulfuré		
Potasse ou soude	Précipité noir	Précipité noir
Ammoniaque	Précipité jaune, qui ne tarde pas à brunir	Précipité jaune, qui ne tarde pas à brunir
Carbonate de soude	Précipité jaune orangé	Rien
Bicarbonate de soude	A la longue, léger trouble blanc	A la longue, léger trouble blanc
Iodure de potassium	A la longue, léger trouble blanc	A la longue, léger trouble blanc
Azotate d'argent	Rien	Rien
Eau de chlore	Précipité jaune qui, à la longue, passe au gris violacé	Précipité jaune qui, à la longue, passe au gris violacé
	Déplace l'iode	Déplace l'iode

Chlorure stanneux en solution chlorhydrique	Précipité blanc, qui passe au gris foncé par excès	Rien
Acétate de plomb	Rien	Léger louche
Sous-acétate de plomb	Rien	Précipité blanc, soluble dans excès
Ferrocyanure de potassium	Rien	Précipité blanc, avec coloration verdâtre de la liqueur
Perchlorure de fer	Précipité blanc, soluble dans excès	Coloration verte de la liqueur
Acide sulfurique	A froid, coloration rose, puis à chaud dégagement d'iode, pas d'acide iodhydrique.	A froid, coloration brun chocolat, à chaud dégagement d'iode et d'acide iodhydrique.
Chlorure d'or	Coloration bleue, puis réduction	Coloration bleue, puis réduction
Réactif de Dragendorff	Précipité orangé	Précipité orangé
Réactif de Tanret	Léger précipité blanc, soluble dans excès	Léger précipité blanc, soluble dans excès
Acide picrique	Rien	Rien

CHAPITRE V

Autre mode d'obtention des dérivés chlorés et bromés

L'éther anhydre nous ayant permis de préparer avec l'iodure mercurique et le pyramidon les composés que nous n'avions pu obtenir par les diverses méthodes employées jusqu'ici, nous avons essayé, en nous servant comme véhicule de ce dissolvant, d'effectuer la combinaison du pyramidon avec le chlorure et le bromure mercurique.

Lorsqu'on verse peu à peu, et en agitant, une solution de chlorure mercurique dans une solution éthérée contenant un poids correspondant de pyramidon, il se forme un précipité blanc qui, lavé à l'éther et desséché, donne à l'analyse: mercure, 39 gr. 75-39 gr. 68 o/o; chlore, 13 gr. 88-13 gr. 89 o/o, et qui fond à 157°-159°.

Ces résultats montrent que, dans ces conditions, nous obtenons le même composé $C^{13}H^{17}Az^3O.HgCl^2$ qu'en traitant le pyramidon par le chlorure mercurique en solutions aqueuses.

En opérant de même avec le bromure mercurique, il se produit un précipité blanc qui, à l'analyse, nous a donné les résultats suivants : mercure, 33 gr. 70-33 gr. 61 o/o; brome, 26 gr. 94-26 gr. 97 o/o, et qui contient par conséquent les éléments d'une molécule de bromure mercurique pour une molécule de pyramidon.

Pour les dérivés acides, nous avons fait dissoudre dans la solution éthérée de sel mercurique un poids correspondant

d'acide chlorhydrique ou bromhydrique et nous avons ajouté cette solution au pyramidon dissous dans l'éther anhydre. Dans ces conditions, on obtient deux composés identiques à ceux préparés en solutions aqueuses.

Ces dérivés acides, ainsi obtenus, sont très hygroscopiques, aussi doit-on les dessécher rapidement et les conserver dans des flacons bien bouchés.

— Le temps nous a manqué pour étudier les propriétés physiologiques de ces divers composés, mais comme ils sont formés par l'union de substances actives, il est permis de présumer qu'ils pourront avoir un usage thérapeutique.

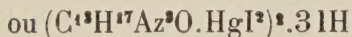
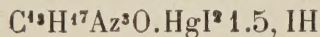
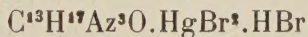
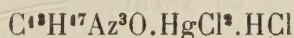
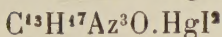
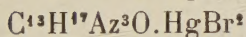
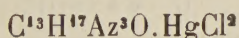
CONCLUSIONS

1° Nous avons préparé :

a) Un composé contenant une molécule de pyramidon pour une molécule de chlorure mercurique $C^{13}H^{17}Az^3O.HgCl^2$, et, en opérant en solution chlorhydrique, le chlorhydrate $C^{13}H^{17}Az^3O.HgCl^2.HCl$.

b) Un dérivé résultant de l'union molécule à molécule du pyramidon et du bromure mercurique $C^{13}H^{17}Az^3O.HgBr^2$, et, en solution bromhydrique, le bromhydrate $C^{13}H^{17}Az^3O.HgBr^2.HBr$.

c) Une combinaison contenant une molécule de pyramidon et une molécule d'iodure mercurique $C^{13}H^{17}Az^3O.HgI^2$ et, en solution iodhydrique, l'iodhydrate renfermant une molécule et demie d'acide pour une molécule du composé précédent $C^{13}H^{17}Az^3O.HgI^2.1.5, IH$ ou $(C^{13}H^{17}Az^3O.HgI^2)^2.3 IH$.



2° Nous avons indiqué un nouveau mode d'obtention de ces composés en employant l'éther anhydre comme véhicule, méthode qui nous a permis de préparer notamment l'iodure et l'iodhydrate que nous n'avions pu isoler par aucun autre procédé.

3° De la comparaison des corps que nous avons préparés, avec les dérivés obtenus par MM. Hirsch et Schuyten, Ville et Astre, en partant de l'antipyrine, il résulte que :

a) Nos composés provenant de l'union molécule à molécule du pyramidon avec le sel mercurique correspondent à ceux de MM. Hirsch et Schuyten.

b) Nous avons pu préparer avec le pyramidon et l'iodure mercurique un composé que M. Schuyten n'a pu isoler avec l'antipyrine (la combinaison de l'iodure mercurique et de l'antipyrine ne pouvant s'effectuer, même en employant l'éther anhydre comme véhicule).

c) En opérant en solution acide, nous n'avons pu obtenir de dérivés analogues à ceux de MM. Ville et Astre, c'est-à-dire contenant deux molécules de pyramidon pour une molécule de sel mercurique et une molécule d'acide.

En conséquence, le pyramidon, bien que rappelant la constitution de l'antipyrine, ne se comporte pas toujours comme ce composé dans les diverses combinaisons que nous avons étudiées.

Vu, Bon à imprimer :
Montpellier, le 3 juillet 1906.

Le Président de la thèse,

Ch. ASTRE.

Vu et approuvé :
Montpellier, le 3 juillet 1906.

Le Directeur,

G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 4 juillet 1906.

Le Recteur,

Ant. BENOIST.